Löslichkeit und analytische Bestimmung von Natriumstannat in Wasser und in Lösungen anderer Elektrolyte.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Susanne-Maria Toussaint

aus Kohlhasenbrück

Marburg 1939

Buchdruckerei Hamel, Marburg

Als Dissertation angenommen am 14. 9. 1938
Berichterstatter: Dozent Dr. Reiff
Mitberichterstatter: Professor Dr. Meerwein
Tag der mündlichen Prüfung: 20. 10. 1938

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547922_0091

Einleitung.

Die Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen wird heute vielfach so durchgeführt, daß diese Abfälle mit Natronlauge in Gegenwart eines Oxydationsmittels behandelt werden, wobei das Zinn in Natriumstannat übergeführt wird. Aus dem Stannat kann Zinn durch Reduktion oder Elektrolyse wiedergewonnen werden.

Für die technische Ausführung dieser alkalischen Entzinnung ist es wichtig zu wissen,

a) wie groß die Löslichkeit des Natriumstannates in Wasser ist,
b) wie diese Löslichkeit durch Änderung der Temperatur beeinflußt wird,
c) in welchem Maße die Löslichkeit des Natriumstannates in Wasser vermindert wird, wenn in der wässerigen Lösung außer dem Natriumstannat noch wechselnde Mengen von freier Natronlauge und Natriumkarbonat[1]) vorhanden sind.

In der vorliegenden Arbeit ist demgemäß zunächst die Löslichkeit von Natriumstannat in Wasser, sowie in Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat verschiedener Konzentrationen in einem möglichst weiten Temperaturbereich bestimmt worden. Bei der Auswertung der Löslichkeitsbestimmungen war von besonderem Interesse, in welchem Maße die Löslichkeit des Stannates durch Zusatz anderer Natriumverbindungen beeinflußt wurde, weil es möglich schien, auf Grund dieser Ergebnisse etwas über die Stabilität und den Zustand des gelösten Stannates auszusagen. Das bei der Einwirkung von Natronlauge auf Zinn oder frischgefälltes Zinnhydroxyd entstehende Natriumsalz der Zinnsäure ist schon lange bekannt und als Präpariersalz in der Färberei technisch verwendet worden. Wie von Moberg[2]) gefunden worden ist, entspricht das Salz der Zusammensetzung Na_2O, SnO_2, $3H_2O$.

Die drei Moleküle Wasser werden erst bei Temperaturen abgespalten, die weit über 100° liegen und sind daher nicht als Kristallwasser, sondern als konstitutiv gebundene Wassermoleküle

---

1) Technische Natronlauge enthält stets beträchtliche Mengen von Natriumkarbonat, die durch den Kohlendioxydgehalt der Luft bedingt sind.

2) Gmelin-Kraut: Handbuch Bd. IV, 1, 359.

aufzufassen. J. Bellucci und N. Parravano[3]) haben daraus und aus dem analogen chemischen Verhalten der Plateate und der Hexa-hydroxo-Stanneate (die im folgenden kurz als »Stannate« bezeichnet werden) geschlossen, daß die Stannate dieselbe Konstitution besitzen wie die Hexa-hydroxo-Plateate und demnach als $[Sn(OH)_6]Me_2$ zu formulieren sind. Diese Annahme wird von ihnen dadurch experimentell bestätigt, daß bei doppelten Umsetzungen das Anion $[Sn(OH)_6]''$ erhalten bleibt. Außerdem ist das Kaliumsalz der Hexa-hydroxoplatesäure isomorph mit dem Kaliumstannat.

Wie jedoch Bellucci und Parravano gezeigt haben, ist die Stabilität der komplexen Zinn(4)-Verbindungen wesentlich geringer, als die der entsprechenden Platin(4)-Salze. Während sich aus Kaliumhexahydroxoplateat durch Zusatz von Säure Hexahydroxoplatesäure

$$[Pt(OH)_6]H_2$$

isolieren läßt, kann aus Alkalistannaten durch Behandeln mit Säure die entsprechende Hydroxosäure nicht gewonnen werden. Vielmehr entsteht ein voluminöser Niederschlag mit wechselndem Wassergehalt, der in frischgefälltem Zustand in Basen und Säuren löslich ist. Man muß annehmen, daß die primär gebildeten Hydroxo-zinnsäuremoleküle unter Wasserabspaltung Zinn(4)-hydroxyd bilden,

$$[Sn(OH)_6]\,H_2 = Sn(OH)_4 + 2H_2O$$

das zwar in Wasser unlöslich, in Basen und Säuren jedoch leicht löslich ist, aber bei längerem Stehen — auch unter Wasser — kontinuierlich Wasser abgibt und schließlich in kristallisiertes Zinndioxyd übergeht, das in Basen und Säuren nicht mehr löslich ist und nur durch Peptisation mit Säuren oder Basen in kolloider Form in Lösung gebracht werden kann. Auf den Mechanismus der Wasserabspaltung und der Bildung wasserarmer, unlöslicher Zinndioxydhydrate, die man bekanntlich als „Alterung" bezeichnet, komme ich an einer späteren Stelle der Arbeit zurück.

Im Gegensatz zu der Hydroxozinnsäure ist das Natriumstannat in wässeriger Lösung beständig, wenn man von einer geringen hydrolytischen Spaltung absieht. Die Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge stabilisiert, weil durch Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration die Hydrolyse zurückgedrängt wird. Alle bisher gemachten Beobachtungen, daß Natronlauge den Zerfall des Stannates und die Alterung des dabei entstehenden Zinnhydroxydes beschleunigt, sind irrig und nur so zu erklären, daß die Hydroxylionenkonzentration der Natronlauge durch Absorption

3) J. Bellucci u. N. Parravano: Z. anorg. allg. Chem. 45, (1905) 142.

des in der Luft vorhandenen Kohlendioxydes erheblich verringert wird. Bei völligem Ausschluß von Kohlendioxyd ist Natriumstannat sowohl in Wasser, wie in wässeriger Alkalilösung durchaus beständig.

Natriumstannat ist aber auch in festem Zustand gut haltbar, wenn es nur rein und sorgfältig getrocknet ist. Haftet aber dem Salz von der Darstellung her noch Natriumhydroxyd an, so nimmt es beim Stehen an der Luft Wasser und Kohlendioxyd auf. Bei einem trocknen, fast NaOH-freien Präparat stieg der Kohlensäuregehalt innerhalb von 6 Monaten nur von 0,3% auf 0,4%, obwohl das Präparat lediglich in einer verkorkten Kruke aufbewahrt wurde.

Darstellung und analytische Untersuchung des Natriumstannates.

Darstellung.

Das für die Löslichkeitsversuche verwendete Natriumstannat wurde nach den Angaben von H. Zocher[1]) dargestelllt. Eine etwa 25%ige Lösung von Zinn(4)-chloridhydrat wird in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge unter Zusatz von Methylorange annähernd neutralisiert, wobei Zinn(4)-hydroxyd ausfällt. Das ausgefällte Hydroxyd wird mit Hilfe einer Saugpumpe abfiltriert und mit Wasser chlorfrei gewaschen. Der ausgewaschene und abgesaugte Niederschlag — eine schmierige, bröcklige Masse — wird portionsweise in heiße konzentrierte Natronlauge eingetragen, in der sich das Hydroxyd bei etwa 100° schnell und glatt auflöst. Nach kurzer Zeit fällt aus der klaren Lösung Natriumstannat als kristalliner Niederschlag aus. Es ist vorteilhaft, für die Darstellung des Stannates mit einem Überschuß an Natronlauge zu arbeiten. Zweckmäßig nimmt man 50% Natronlauge mehr, als der berechneten Menge entspricht. Der Kristallbrei wird abfiltriert und mit 7-fach normaler Natronlauge nachgewaschen. Dann wird die überschüssige Natronlauge durch Waschen mit Alkohol entfernt und der Kristallbrei mit Aether getrocknet. So bekommt man nach Zocher[1]) ein sehr reines Stannat von der Zusammensetzung:

$$[Sn(OH)_6]\,Na_2$$

Arbeitet man bei höheren Temperaturen und mit hohen Natronlaugekonzentrationen, so bekommt man stets das kristallwasser-

1) H. Zocher: Z. anorg. allg. Chem. 112 (1920) 1.

freie Natriumstannat der Formel $[Sn(OH)_6]\,Na_2$. Bei tieferen Temperaturen erhielt Zocher ein Monohydrat dieser Verbindung:

$$[Sn(OH)_6]\,Na_2 \cdot H_2O$$

Bei Temperaturen unterhalb 0° hat Zocher die Existenz von Hydraten des Stannates mit 1 und 18 Molekülen Wasser festgestellt, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, während die Löslichkeit des anhydrischen Salzes $[Sn(OH)_6]\,Na_2$ mit steigender Temperatur abnimmt. Er schließt daraus, daß die Hydrate bei höheren Temperaturen nicht existenzfähig sind, und die in der Literatur gemachten Angaben über die Existenz verschiedener Hydrate nicht stimmen. Im Laufe dieser Arbeit gelang es jedoch, aus einer natronlaugehaltigen Stannatlösung bei Zimmertemperatur ein schon von H. Jonas[1]) angegebenes Hydrat der Formel:

$$[Sn(OH)_6]\,Na_2 \cdot 6H_2O$$

zu gewinnen. Die Zusammensetzung dieses Hydrates wurde durch Gesamtanalyse und Wasserbestimmung sichergestellt. Das kristallwasserhaltige Salz schied sich stets in schönen, großen Kristallen aus. In Übereinstimmung mit Befunden anderer Forscher an anderen Salzen wurde beobachtet, daß das Hydrat aus Lösungen, die Fremdsalze — z. B. Natriumkarbonat — enthalten, besser und schneller kristallisiert, als aus reinen Lösungen. Ein Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform war nicht festzustellen.

Für die ersten Löslichkeitsbestimmungen wurde ein nach Zocher dargestelltes Natriumstannat benutzt, nachdem die Reinheit des Präparates durch besondere Untersuchungen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, sichergestellt war. Für die späteren Versuche wurden von der Th. Goldschmidt-A.G. in Essen, der auch an dieser Stelle für diese Unterstützung gedankt wird, größere Mengen von Natriumstannat zur Verfügung gestellt. Um den Reinheitsgrad dieses Präparates festzustellen, wurde sein Gehalt an Zinn, an Gesamtalkali, an freiem Alkali und an Karbonat bestimmt. Da das Stannat bei seiner Darstellung aus konzentrierter Natronlauge auskristallisiert und anschließend mit konzentrierter Natronlauge gewaschen wird, enthält das Rohprodukt stets noch beträchtliche Mengen „freien Natriumhydroxyds", die von dem Stannat sehr festgehalten werden und sich auch durch längeres Waschen mit Alkohol nicht ganz entfernen lassen. Der Karbonatgehalt des Stannates ist darauf zurückzuführen, daß die technische Natronlauge karbonathaltig ist, und das dem Salz anhaftende Natriumhydroxyd Kohlendioxyd aus der Luft

1) H. Jonas: J.ber. 1865, 607.

absorbiert. Die zur Bestimmung des Reinheitsgrades benutzten Analysenmethoden sind im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben und auch bei den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen verwendet worden.

Analysenmethoden.

Zur Bestimmung von Zinn, freiem und Gesamtalkali werden 7—8 g Stannat in Wasser gelöst und auf 250 cm^3 aufgefüllt; von dieser Auffüllung werden je 25 cm^3 zur Analyse genommen.

Zinnbestimmung[1]).

Die abpipettierte Lösung wird schwach mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Titrationskolben in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Aluminiumspähnen reduziert. Der ausgeschiedene Zinnschwamm wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. In der erkalteten Lösung, die das Zinn in zweiwertiger Form enthält, wird der Zinngehalt durch Titration mit 0,1 n-Jodlösung bestimmt. Die Titration wird ebenfalls in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Die benutzte Jodlösung ist gegen Reinzinn mit 99,97% Zinn eingestellt worden.

Bestimmung des Gesamtalkali.

25 cm^3 der Lösung werden auf etwa 200 cm^3 verdünnt und mit Methylorange als Indikator mit 0,5 n-Salzsäure bis zur ersten eben bleibenden Rötung titriert.

Bestimmung des freien Alkali.

Die Lösung wird im Meßkolben mit $BaCl_2$-Lösung versetzt. Hierbei wird Stannat als Bariumstannat und evtl. vorhandenes Karbonat als Bariumkarbonat ausgefällt. Dann wird mit Wasser aufgefüllt und in einem aliquoten Teil des Filtrates die freie Natronlauge mit 0,5 n-Salzsäure gegen Methylorange titriert.

CO_2-Bestimmung.

Etwa 5 g Stannat werden in einem Kolben eingewogen, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen ist; durch eine Bohrung führt ein Tropftrichter, durch die beiden anderen ein fast auf den Kolbenboden führendes Einleitungsrohr und ein kurzes Ableitungsrohr. Die Größe der Einwage richtet sich nach dem Karbonatgehalt des Präparates. Es ist zweckmäßig, nur so viel Substanz einzuwägen, daß die in ihr enthaltene Kohlendioxydmenge nicht mehr als 70 mg beträgt.

Zunächst wird durch Einleiten von Stickstoff die kohlendioxydhaltige Luft verdrängt; darauf wird das angefeuchtete

1) Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden; 8. Aufl. Bd. 2, 1583.

Stannat durch Schwefelsäure (1:5) zersetzt und das entweichende Kohlendioxyd im Stickstoffstrom und unter vorsichtigem Erwärmen sehr langsam in eine mit überschüssiger, gesättigter Bariumhydroxydlösung beschickte Vorlage übergetrieben. Sobald das gesamte Kohlendioxyd übergetrieben ist, wird die bariumkarbonathaltige Lösung in Stickstoffstrom aufgekocht und rasch heiß filtriert. Der Niederschlag an Bariumkarbonat wird schnell mit heißem kohlensäurefreiem bariumchloridhaltigem Wasser gewaschen und mit dem Filter in den gut ausgespülten Kolben zurückgegeben. Darauf wird der Niederschlag in einer überschüssigen Menge von 0,5 n-Salzsäure gelöst und die überschüssige Salzsäure mit 0,5 n-Natronlauge zurücktitriert. Die verbrauchte Salzsäure entspricht dem Karbonatgehalt der eingewogenen Substanz.

Da die Analysenergebnisse mit den aus der Einwage berechneten nicht übereinstimmten, wurden verschiedene Präparate nochmals ganz besonders sorgfältig gereinigt und nach der Behandlung mit Aether im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 100° getrocknet. Auch auf diese Weise konnte das anhaftende Wasser nicht ganz entfernt werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde aber festgestellt, daß das Stannat beim längeren Erhitzen im Trockenschrank auf 108° alles nicht konstitutiv gebundene Wasser abgibt.

Die mangelnde Übereinstimmung der analytischen Befunde an den im Vakuum getrockneten Präparaten ist aus Tabelle 1 ersichtlich. In der ersten Spalte ist die Menge des jeweils eingewogenen Stannates angegeben. In der zweiten Spalte sind die Stannatmengen eingetragen, die sich aus der analytisch bestimmten Zinnmenge errechnen. Die dritte Spalte enthält die aus dem Gesamtalkali berechnete Stannatmenge, und die letzte Spalte die aus dem Zinnwert errechnete Stannatmenge, vermehrt um die Karbonatmenge, die der gefundenen Kohlendioxydmenge entspricht.

Tabelle 1.

Vergleich der eingewogenen Stannatmenge mit den aus den Analysen errechneten Stannatmengen.

Einwage	$[Sn(OH)_6]Na_2$ berechnet aus:		
	Zinn	Gesamtalkali	Zinn und Natriumkarbonat
7,465	7,359	7,463	7,424
7,058	7,007	7,046	7,028
6,109	6,036	6,066	6,059
9,079	8,987	9,053	9,023

Die analysierten Stannatpräparate enthielten, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, weder zweiwertiges Zinn noch Chlor. Freies Natriumhydroxyd war ebenfalls nicht nachzuweisen. Die Präparate enthielten lediglich geringe Mengen Natriumkarbonat. Aus den Analysenwerten scheint aber hervorzugehen, daß die Präparate mehr Alkali enthalten, als dem analytisch festgestellten Gehalt an Zinn und Kohlendioxyd entspricht. Die Analysenergebnisse von Z o c h e r ergeben ebenfalls, berechnet auf die Einwage, zu hohe Werte für den Natriumgehalt und zu niedrige für Zinn. Z o c h e r erklärt diese Differenz durch einen geringen Karbonatgehalt.

Aus den Daten der Tabelle 1 geht jedoch hervor, daß die Differenz nicht allein durch den Karbonatgehalt bedingt ist. Da das Stannat auf Grund seiner Darstellungsart keine anderen Verunreinigungen enthalten kann, als solche, auf die — wie oben erwähnt — besonders geprüft worden ist, lag nahe, zu untersuchen, ob der Fehler nicht in der Analysenmethode selbst lag. Die Bestimmungen von Zinn und Kohlendioxyd sind einwandfrei. Dagegen kann bei der Bestimmung des Gesamtalkalis und des freien Alkalis mit Fehlermöglichkeiten gerechnet werden. Bei der Bestimmung des Gesamtalkalis durch Titration der Stannatlösung mit Salzsäure und Methylorange ist der Endpunkt der Titration nur schwer einwandfrei festzustellen, da sich im Laufe der Titration Zinnhydroxyd ausscheidet, das die Lösung trübt und außerdem — wie erwähnt — in wasserärmere Verbindungen übergeht. Hat man bis zum Umschlag nach rot titriert und läßt die rötliche Lösung stehen, so wird sie nach kurzer Zeit wieder gelb. Um zu prüfen, ob die Lösung dann fertig titriert ist, wenn der Umschlag nach Rot einige Zeit anhält, wurde das ausgeschiedene Zinndioxyd abfiltriert. Das inzwischen wieder gelb gefärbte Filtrat wurde durch einen halben Tropfen 0,5 n-Salzsäure gerötet. Die Aufschlämmung des Zinnhydroxyds in Wasser verbrauchte aber bis zum bleibenden Umschlag noch mehrere Tropfen Salzsäure. Dies liegt nicht etwa daran, daß die Reaktion zwischen Natriumstannat und Salzsäure langsam verläuft, oder daß das Zinnhydroxyd adsorbierte Natronlauge oder Stannat sehr festhält, sondern daran, daß bei der Bildung des Zinndioxydhydrates auf irgend eine Weise Wasserstoffionen verbraucht werden. Titriert man das Stannat bis zum bleibenden Umschlag des Indikators in das saure Gebiet, so werden die Natriumwerte stets zu hoch.

Bei der oben beschriebenen Titration beginnt die Ausscheidung des störenden Zinndioxydhydrates stets erst, wenn etwa die Hälfte der zur Titration erforderlichen Menge Säure zugesetzt ist. Da Natriumstannat das Salz einer zweibasischen Säure ist,

schien es möglich, in Analogie zur Titration von Karbonatlösungen mit Phenolphtalein als Indikator bis zur Bildung des sauren Salzes zu titrieren. Diese Bestimmungsart hätte den Vorteil, daß die Titration in einer klaren Lösung ausgeführt werden könnte. Leider blieben alle Versuche in dieser Richtung erfolglos. Auch mit Hilfe der potentiometrischen Titration ließ sich die Bildung eines sauren Salzes als Übergangsstufe der Neutralisation nicht erkennen, während z. B. die Titrationskurve von Karbonatlösung bei der Bikarbonatstufe einen deutlichen Sprung zeigt. Aus diesem Befund folgt, daß die Titration der Stannatlösung mit Säure gar nicht über ein saures Salz führt.

Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen von G. Jander und Mitarbeitern[1]), der die Vorgänge in wässerigen Stannatlösungen bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration durch Salzsäure durch Diffusions- und optische Messungen aufgeklärt hat. Aus der von Jander gegebenen „tabellarischen Übersicht über die Diffusionsversuche" folgt, daß in einer 0,1 n-Stannatlösung das Ion $[Sn(OH)_6]''$ nur in einem pH-Bereich oberhalb 11,6 beständig ist, z.B. also in einer Auflösung von Natriumstannat in kohlendioxyd-freiem Wasser, bzw. in wässeriger Natronlauge. Daraus folgt aber, daß die Titration mit Phenolphtalein als Indikator gar keinen Erfolg haben kann, da hierbei der pH-Wert der Lösung unter 11,6 fällt und in einer solchen Lösung das Anion $[Sn(OH)_6]''$ als solches nicht existenzfähig ist, sodaß sich überhaupt kein saures Salz bilden kann.

Weiter beweisen die Diffusionsmessungen, daß auch die Titration des Gesamtalkali mit Methylorange als Indikator keine einwandfreien Resultate liefern kann, da in einem pH-Bereich von 11,6—1 molekular lösliche Zinnsäure nicht bestehen kann. In diesem pH-Bereich werden bei der Titration zum Aufbau der aggregierten und Isopolysäuren Wasserstoffionen verbraucht. So erklärt es sich, daß bis zum bleibenden Umschlag des Indikators mehr Säure verbraucht wird, als dem Natriumgehalt des Stannates entspricht.

Bei den von mir ausgeführten Bestimmungen habe ich festgestellt, daß immer dann der richtige Wert für Natrium gefunden wird, wenn man bis zur ersten nur kurze Zeit anhaltenden Rötung titriert. Die Titration ist aber nur eine Kompensationsmethode, liefert jedoch bei einiger Übung sehr genaue Werte.

Weitaus größere Fehlerquellen ergaben sich bei der Bestimmungsmethode des freien Alkalis. Der Bariumstannat-Nieder-

1) G. Jander, Fr. Busch u. Th. Aden: Z. anorg. allg. Chem. 177 (1928) 345.

schlag adsorbiert reichliche Mengen Natriumhydroxyd. In den nach Z o c h e r dargestellten Präparaten kann man nach der eingangs erwähnten Methode überhaupt kein freies Alkali finden, obwohl die Bestimmung der anderen Bestandteile darauf hinweist, daß noch geringe Mengen Natriumhydroxyd vorhanden sein müssen. Tatsächlich läßt sich mit einer neuen, im Laufe dieser Untersuchung gefundenen Methode, bei der das Natriumstannat durch Brenzkatechin in eine stabile Komplexverbindung übergeführt wird, feststellen, daß das Stannat von Z o c h e r noch freies Alkali enthält, das auch durch Alkohol nicht mehr ausgewaschen werden kann. Da diese Methode erst gegen Ende der Arbeit gefunden wurde, sind die Analysen der Löslichkeitsversuche fast ausschließlich nach der alten Methode ausgeführt worden.

V e r s u c h s a n o r d n u n g.

Die Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit des Natriumstannates in Wasser erstreckten sich auf einen Temperaturbereich von 0—120°. Zur Erreichung einer konstanten Temperatur wurde meist ein normaler, mit Wasser gefüllter, gasbeheizter Thermostat benutzt. Bei höheren Temperaturen wurde der Thermostat mit Paraffinöl gefüllt und mit einer elektrischen Heizplatte geheizt. Die Temperatur wurde durch einen Thermoregulator von Heraeus geregelt. Für die letzten Versuche wurde ein Ultrathermostat nach Höppler benutzt. Da die erhaltenen Resultate in allen Fällen übereinstimmten, erübrigt es sich, bei den einzelnen Bestimmungen anzugeben, in welchem Thermostat gearbeitet wurde.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden 75 cm^3 Lösungsmittel mit einer ausreichenden Menge Natriumstannat in einem zweifach tubulierten Schliffkolben aus Jenaer Glas mit einem Glasrührer kräftig gerührt. Ein aufgesetzter Rückflußkühler verhinderte das Verdampfen des Lösungsmittels. Auf dem Rückflußkühler saß ein gebogenes Natronkalkrohr, um den Zutritt der Luftkohlensäure auszuschließen. — Mit dieser Anordnung lassen sich die Versuche nur bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösungen, also etwa bis zu 120° durchführen. Für die Versuche bei höheren Temperaturen wurden Stannat und Wasser in Bombenrohre eingeschmolzen. In allen Fällen wurde so viel Stannat genommen, daß nach erfolgter Sättigung etwa 5 g Salz als Bodenkörper zurückblieben. Durch eine besondere Versuchsreihe wurde festgestellt, daß nach zweistündigem Rühren die Lösung praktisch gesättigt ist. Wenn man länger rührt und ein größerer Überschuß an Stannat vorhanden ist, dann nimmt auch die Menge des abgeschiedenen Zinndioxydhydrates zu. Bei Temperaturen unterhalb 30° macht sich diese Erscheinung kaum bemerkbar. Sie führt aber bei höheren Tem-

peraturen schon zu recht beträchtlichen Fehlern. So ergab der gleiche Ansatz nach 2- bzw. 12-stündigem Schütteln bei 124° (Bombenrohransatz) 8,7% bzw. 11,6% zerfallenes Stannat.

Nach dem Rühren wurde die Lösung durch eine große Glassinternutsche unter Ausschluß von Kohlendioxyd abgesaugt. Der Stiel der Nutsche reicht zweckmäßig bis fast auf den Boden der Saugflasche. Die Glassinternutsche wurde durch geeignet temperiertes Wasser auf der jeweiligen Versuchstemperatur gehalten. Die Saugflasche stand in Eiswasser, um Wasserverluste durch Verdunstung zu vermeiden. Der Bodenkörper bestand stets aus reinem Stannat. Nur bei den Versuchen bei höheren Temperaturen enthielt der Bodenkörper — wie bereits erwähnt — Zinndioxydhydrat. Vom Filtrat wurden 25 cm^3 bei Zimmertemperatur entnommen und zur Analyse auf 250 cm^3 aufgefüllt. In einem anderen Teil wurde die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Letztere wurde bei der jeweiligen Versuchstemperatur in der üblichen Weise nach Kohlrausch gemessen. Oberhalb 80° sind die Verluste infolge Verdampfung aus dem Leitfähigkeitsgefäß schon sehr groß; deshalb wurde bei diesen hohen Temperaturen auf eine Bestimmung der Leitfähigkeit verzichtet.

Zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes wurden bei den Versuchstemperaturen 10 cm^3 des Filtrates in ein tariertes Wägegläschen pipettiert und nach dem Erkalten gewogen.

Ergebnisse der Löslichkeitsversuche.

Auf die angegebene Weise wurde zunächst die Löslichkeit des Stannates in destilliertem Wasser untersucht. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 und der beigefügten Abbildung 1 angegeben. Alle Angaben über Konzentrationen sind in Gramm pro Liter gemacht. In der Abbildung 1 ist als Ordinate die Temperatur, und als Abszisse der Gehalt an Zinn in g Sn/L genommen. In Abbildung 1 ist auch der Gehalt an freiem Alkali eingezeichnet. Wie man sieht, steigt der Alkaligehalt mit der Temperatur schnell an, sodaß man es bei Temperaturen über 50° eigentlich nicht mehr mit der Löslichkeit des Stannates in reinem Wasser, sondern mit der Löslichkeit in der durch die Zersetzung gebildeten wässerigen Natronlauge zu tun hat.

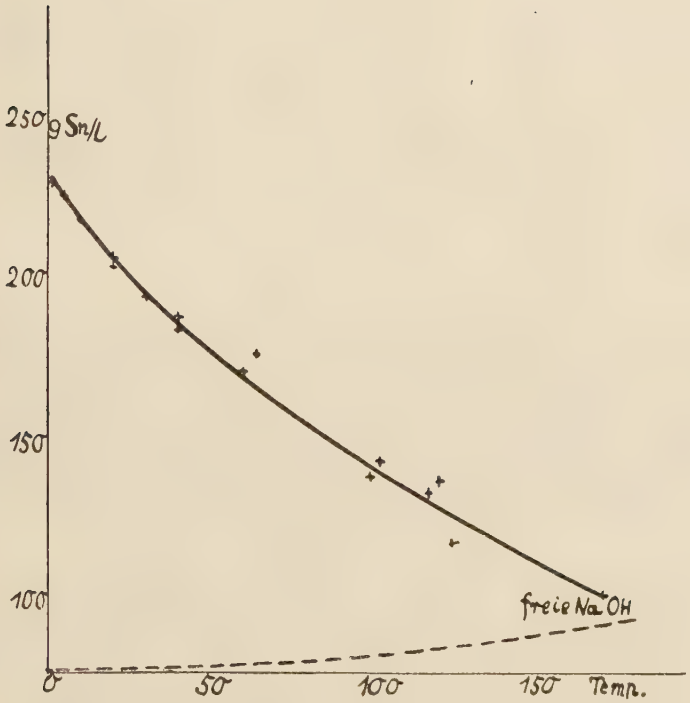

Abbildung 1. Löslichkeit von $[Sn(OH)_6]Na_2$ in Wasser.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Natriumstannat in Wasser.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	Gewicht spez.
0	231,7	158,7		0,227	1,41
1	230,1	157,1		0,236	1,41
5	225,3	153,3		0,285	1,40
10	218,7	149,3		0,353	1,39
20	206,8	140,9	1,6*		
20	205,0	137,2		0,511	1,37
30	195,1	131,3		0,672	1,34
40	188,7	125,8		0,783	1,32
40	184,5	125,3	1,2*		
60	171,5	117,9	1,9*		
64	177,9	120,3		1,286	1,29
99	139,8	104,5	9,7*		
102	147,3	103,6		2,039	1,24
117	135,7	102,3	10,9*		
120	139,0	103,4	5,8		
124	119,5	88,8	7,8*		
170	103,2	85,4	14,54*		

Die mit einem Kreuz (*) versehenen Werte für freies Alkali sind nach der Brenzkatechin-Methode bestimmt worden. Die nicht bezeichneten sind nach der Fällungsmethode erhalten worden und daher zu niedrig. Um vergleichen zu können, habe ich später in gleichen Proben nach beiden Methoden das freie Alkali bestimmt. Die Werte unter I sind nach der alten Methode, die unter II nach der Brenzkatechin-Methode bestimmt. Die untereinander stehenden Werte entstammen der gleichen Probe.

I	0,072 g	0,251 g	0,187 g
II	0,160 g	0,329 g	0,363 g

Die außergewöhnlich hohen Werte an freiem Alkali sind durch die hohen Versuchstemperaturen verursacht.

Die Versuche bei 124° und 170° wurden in Bombenrohren ausgeführt. Da die Bombenrohre erst nach völligem Erkalten geöffnet werden konnten, liegen hier andere Versuchsbedingungen vor, so daß nur ein bedingter Vergleich mit den anderen Werten möglich ist. Die Analysen zeigen aber, daß auch bei 170° kein Wiederanstieg der Stannatlöslichkeit zu bemerken ist, wie dies bei den natronlaugehaltigen Lösungen der Fall ist.

Wie sich theoretisch aus der schwach positiven Lösungswärme des Stannates nach dem La Chatelier'schen Prinzip voraussagen läßt, nimmt die Löslichkeit des Stannates mit steigender

Temperatur ab. Infolge seiner großen Löslichkeit in Wasser ist das Stannat ein geeignetes Objekt, um die Abnahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur zu demonstrieren. Eine kaltgesättigte Stannatlösung scheidet beim Erwärmen gut kristallisiertes Stannat aus. Von den anderen bis jetzt bekannten Beispielen eines derartigen Löslichkeitsverlaufes, z. B. Bariumkarbonat unterscheidet sich das Stannat dadurch, daß es sehr leicht löslich ist, während es vor dem sonst verwendeten Calcium-Isobutyrat[1]) den Vorzug leichterer Zugänglichkeit hat. Bekanntlich gibt es auch noch eine Reihe anderer Salze, die sich in Wasser mit teilweise recht beträchtlicher positiver Wärmetönung lösen, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur aber zunimmt. Diese Salze, wie z. B. Calciumchlorid und Zinkchlorid bilden beim Auflösen in Wasser Hydrate, deren positive Bildungswärme sehr groß ist und die an sich negative Lösungswärme überwiegt.

Ausschlaggebend für die Entscheidung, ob die reine Lösungswärme positiv oder negativ ist, kann nach Ostwald nur die Untersuchung der letzten Lösungswärme, d. h. der Lösungswärme in der gesättigten Lösung, sein.

Es ist anzunehmen, daß die praktisch nicht realisierbare Löslichkeitskurve des Stannates in Wasser mit steigender Temperatur zwar immer weiter abfällt, aber nicht so steil, wie es das Kurvenbild zeigt.

Die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt zuerst einen fast geradlinigen Anstieg. Bei 50° aber, also bei der Temperatur, bei der infolge der Zersetzung die Konzentration an freiem Alkali anzusteigen beginnt, beginnt auch die Leitfähigkeitskurve steiler anzusteigen, entsprechend dem höheren Gehalt an freiem Alkali.

Die Versuche mit Natronlauge wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie die mit reinem Wasser. Als Lösungsmittel wurde Natronlauge der angegebenen Konzentration verwendet. Die Beziehungen zwischen der Konzentration der Natronlauge, dem Zinngehalt und der Temperatur gehen aus Abbildung 2 hervor. Alle übrigen Daten sind in den Tabellen 3—7 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Natriumstannat in 5%iger Natronlauge.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez. Leitfähigkeit	spez. Gewicht
0	162,8	160,7	42,9	0,743	1,32
10	147,2	150,6	43,9	0,949	1,31
40	119,6	131,8	44,4	2,118	1,25
86	93,3	114,1	47,0	4,362	1,19
114	86,9	112,2	46,7		

1) Küster-Thiel: Lehrb. d. allgem. phys. u. theoret. Chem. 370 f.

Tabelle 4.

Löslichkeit von Natriumstannat in 10%iger Natronlauge.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	spez. Gewicht
0,5	102,1	170,1	95,6	1,176	1,27
10	91,2	162,8	97,1	1,632	1,25
20	82,8	156,2	95,6	2,301	1,24
30,5	74,5	152,0	97,8	2,915	1,23
40	70,2	147,7	103,0	3,661	1,21
77	53,7	140,4	99,0	6,334	1,17
102	49,9	138,9	98,8		1,16
118	52,2	140,7	99,3		

Tabelle 5.

Löslichkeit von Natriumstannat in 20%iger Natronlauge.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	spez. Gewicht
0		220,7	192,6	2,028	1,23
7	27,5	218,1	192,8	2,183	1,23
20	23,1	216,2	194,0	3,218	1,22
40	18,5	215,0	195,2	5,207	1,21
60	17,4	213,9	193,7	7,909	1,20
80	17,7	213,8	196,1	9,712	1,19
100	18,1	217,0	194,4	13,790	1,19
120	18,6	221,8	199,0		

Tabelle 6.

Löslichkeit von Natriumstannat in 25%iger Natronlauge.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	spez. Gewicht
3		268,2		1,851	1,24
15	9,1	260,1		3,176	1,24
20	9,4	261,7		3,188	1,24
42	9,2	261,5		5,284	1,23
62	9,5	261,8	249,8	8,307	1,22
83	9,6	266,5	248,8	10,605	
103	11,4	266,7	244,0	13,320	1,21
122	11,6	267,0	244,5		1,21

Tabelle 7.

Löslichkeit von Natriumstannat in 30%iger Natronlauge.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	spez. Gewicht
1	4,9	303,7	293,4	1,699	1,26
13,5	3,7	300,6	289,8	2,221	1,25
19	3,5	297,0		2,899	1,25
31	4,2	298,2	293,0	3,952	1,25
40	4,2	298,4	293,0	5,096	1,25
60	5,1	299,9	287,3	8,043	1,25
80	6,0	300,7	290,7	10,65	
100	7,0	303,7	291,7	13,63	1,23
120	8,7	303,9	289,5		1,23

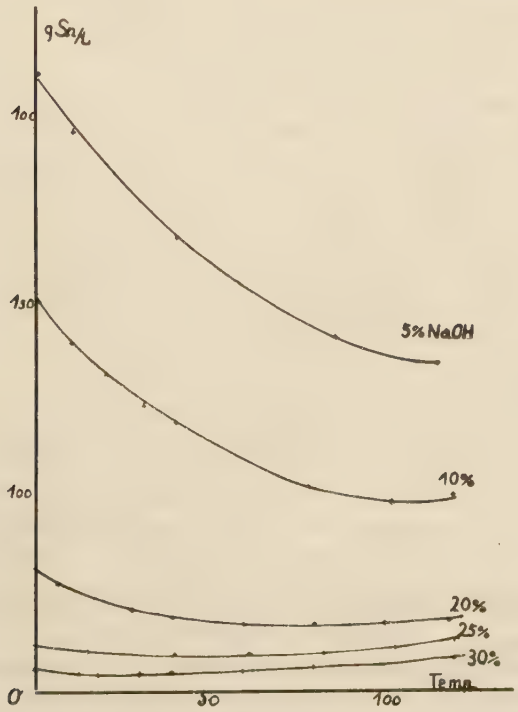

Abbildung 2. Löslichkeit von $[Sn(OH)_6]Na_2$ in Natronlauge.

Zunächst zeigen die Kurven die bekannte Tatsache, daß Natronlauge die Löslichkeit des Stannats stark herabsetzt. Alle dargestellten Kurven zeigen zunächst in gleicher Weise wie bei den Versuchen mit Stannat in Wasser einen Löslichkeitsabfall mit steigender Temperatur. Bei einer für jede Natronlaugekonzentration charakteristischen Temperatur beginnt jedoch die Löslichkeit wieder anzusteigen, und zwar beginnt der Anstieg um so eher, je konzentrierter die verwendete Lauge ist.

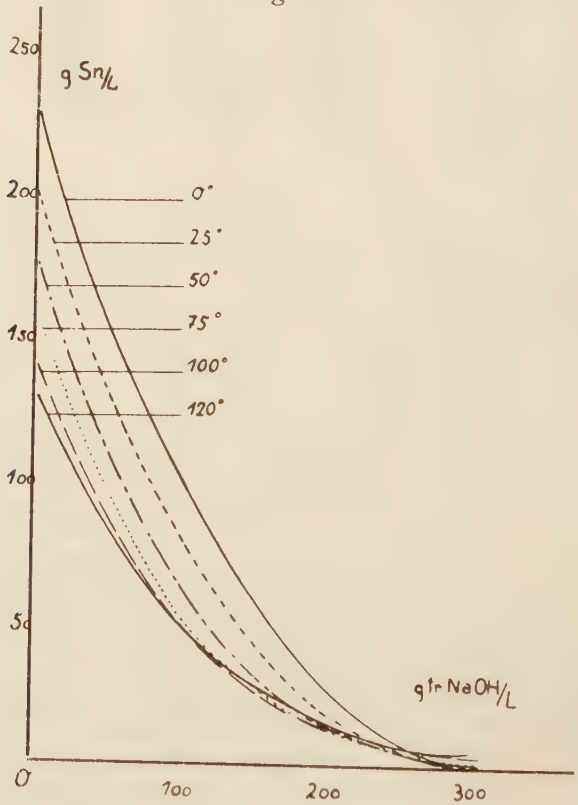

Abbildung 3. Isothermen der Löslichkeit von $[Sn(OH)_6]Na_2$ in Wasser und Natronlauge.

In Abbildung 3 sind die Isothermen der Stannatlöslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Alkali dargestellt. Wie man sieht, laufen die Kurvenscharen praktisch in dem Gebiet zusammen, das einer Konzentration von 10 g Zinn und 250 g freier Natronlauge pro Liter entspricht. Das ist der graphische Ausdruck

für die Tatsache, daß in diesem Gebiet die in Lösung gehende Stannatmenge unabhängig von der Temperatur ist.

Das freie Alkali ist bei diesen Löslichkeitsversuchen noch nach der alten Methode bestimmt worden. Daher stimmt die aus der Differenz von Gesamtalkali und freiem Alkali berechnete Zinnmenge nicht mit dem durch Titration gefundenen Zinn-Wert überein, wie sich aus der folgenden Aufstellung ergibt: Die Werte der oberen Reihe sind aus der Differenz zwischen Gesamtalkali und freiem Alkali berechnet; die Werte der unteren durch jodometrische Bestimmung des Zinns gefunden.

Zinn g/l				
	berechnet	155,1	137,6	97,0
	gefunden	147,2	119,6	86,9

Nach den Angaben von H. Z o c h e r ist in einer 24,12%igen Natronlauge Natriumstannat völlig unlöslich. Allerdings stützt sich Zochers Behauptung nur auf die Tatsache, daß bei der Titration des Gesamtalkali kein Zinndioxyd ausgeflockt wird. Eine quantitative Abscheidung des Zinns in Form von Stannat ist jedoch nach meinen Analysenergebnissen auch durch konzentrierte Natronlauge nicht möglich. Selbst in einer 38,5% Natronlauge sind bei 20° noch 0,95 g Sn/l und bei 77° 1,7 g Sn/l gelöst; zur präparativen Abscheidung genügt jedoch bereits eine 24 bis 28%ige Natronlauge.

Schwierigkeiten bereitet die Erklärung des Wiederanstiegs der Löslichkeitskurven. Physikalisch-chemische Messungen können wegen der hohen Konzentration der Lösungen keinerlei Aufschluß geben, und ebenso sind chemische Methoden wegen der Schwierigkeit, neben der starken Natronlauge und dem Stannat andere Substanzen zu isolieren, unbrauchbar. Da eine Änderung der Löslichkeitskurve in jedem Falle auf das Auftreten eines anderen Stoffes schließen läßt, muß man annehmen, daß sich in der Löslichkeitskurve des Stannates in Natronlauge zwei Einflüsse überlagern. Die zuerst gemachte Annahme, daß es sich um Peptisation von ausgefallenem Zinndioxydhydrat handelt, ließ sich nicht halten, nachdem zur Bestimmung der Konzentration an freiem Alkali die Brenzkatechin-Methode benutzt wurde, mit der auch das an Zinndioxyd adsorbierte Alkali erfaßt wird.

Es erschien möglich, daß der Wiederanstieg der Löslichkeit durch die Bildung von Metastannat Na_2SnO_3 verursacht wird. Dieses Metastannat kann aber nicht aus dem Hydroxostannat entstanden sein, denn dann müßte von einer bestimmten Temperatur ab Natriummetastannat als Bodenkörper vorhanden sein und die Temperaturkurve einen schärferen Knick zeigen. Außerdem zeigt das Hydroxostannat bei den in Frage kommenden Temperaturen

keine Neigung, in Metastannat überzugehen. Wenn also das Metastannat für den Wiederanstieg der Löslichkeit verantwortlich ist, dann könnte dieses nur durch die Einwirkung der Natronlauge auf ausgeschiedenes Zinnhydroxyd entstanden sein. Da aber auch bei der Einwirkung von konzentrierter Lauge auf Zinndioxydhydrat stets das Hydroxosalz erhalten wird, ist eine Bildung von Metastannat auf diesem Wege unwahrscheinlich. Für den Wiederanstieg der Löslichkeit läßt sich eine befriedigende Erklärung nicht geben.

Da — wie bereits erwähnt — technische Natronlauge stets karbonathaltig ist, wurde in mehreren Versuchsreihen untersucht, inwieweit ein Gehalt an Karbonat die Löslichkeit von Natriumstannat in Natronlauge beeinflußt. Demgemäß wurden als Lösungsmittel Lösungen genommen, die gleichzeitig Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd enthielten.

Tabelle 8.

Löslichkeit von Natriumstannat in 2,2%iger Natronlauge mit einem Zusatz von 3,5% Natriumkarbonat.

Temp.	Zinn	Gesamt-Alkali	Freies Alkali	Natrium-Karbonat	spez.Leitfähigkeit	spez. Gewicht
0	189,0	167,9	20,9	34,0		1,37
11	173,1	157,9	20,0	35,1	0,625	1,35
21	156,9	149,8	22,4	34,1	0,856	1,33
39	141,0	138,3	22,9	33,1	1,448	1,29
64	125,1	129,7	22,9	45,8	2,132	
82	119,4	123,3	20,5	41,5	2,651	1,24
101	112,6	118,9	20,7	41,0	3,000	1,21
122	111,4	119,0	21,7	42,8		1,20

Tabelle 9.

Löslichkeit von Natriumstannat in 5,6%iger Natronlauge mit einem Zusatz von 5,9% Natriumkarbonat.

Temp.	Zinn	Gesamt-Alkali	Freies Alkali	Natrium-Karbonat	spez.Leitfähigkeit	spez. Gewicht
0	133,2	173,3	57,9	33,7	0,759	1,32
10	114,3	178,3	56,4	52,4	1,008	1,27
21	101,8	174,3	56,1	55,6	1,516	1,27
31	92,0	168,3	56,5	57,2	1,984	1,25
40	86,4	161,9	55,8	58,7	2,387	1,24
61	76,9	152,3	51,7	61,1	3,407	1,24
81	72,4	149,5	52,9	61,4	4,416	1,23
100	68,5	147,7	50,8	60,3		1,20
122	71,5	150,6	54,9	60,1		1,19

Tabelle 10.

Löslichkeit von Natriumstannat in 10%iger Natronlauge mit einem Zusatz von 10% Natriumkarbonat.

Temp.	Zinn	Gesamt-Alkali	Freies Alkali	Natrium-Karbonat	spez. Leitfähigkeit	spez. Gewicht
0	77,2	183,9	112,2	32,4	0,947	1,26
10	65,7	196,6	107,9	61,8	1,609	1,26
22	53,7	211,8	95,3	105,0	1,941	1,26
33	47,4	208,3		105,0	2,582	1,25
			neue Lösung			
40	43,8	205,8	97,2	100,7	3,196	1,25
74	37,7	202,4	90,5	99,2	5,600	
97	39,4	203,9	89,6	87,6		
120	42,1	206,2	87,5	85,8		

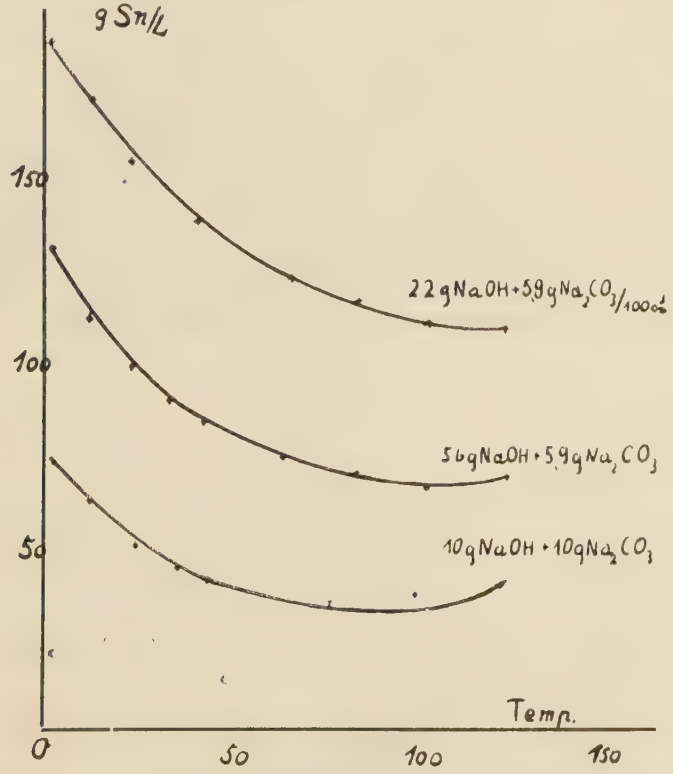

Abbildung 4. Löslichkeit von $[Sn(OH)_6]Na_2$ in karbonathaltiger Natronlauge.

Wie aus den Tabellen und aus Abbildung 4 hervorgeht, verdrängt bei den angewandten Konzentrationen das Stannat bei tiefen Temperaturen einen Teil des Natriumkarbonats aus der Lösung. Von etwa 20° an beginnt das Karbonat die Löslichkeit des Stannates zu beeinflussen. Quantitativ drücken sich die Verhältnisse so aus, daß die Löslichkeit des Stannates in einem Gemisch von Natronlauge und Natriumkarbonat größer ist als die in reiner Natronlauge, und kleiner als die in reiner Natriumkarbonatlösung gleicher Konzentration. Der Wiederanstieg der Löslichkeitskurven liegt erstaunlicherweise aber so, als ob das Natriumkarbonat als Natronlauge vorhanden wäre. Diese Tatsache ist umso bemerkenswerter, als die Löslichkeit in reiner Karbonatlösung keinen Wiederanstieg zeigt.

Im Anschluß an diese Messungen wurde auch die Löslichkeit des Stannats in reinen Natriumkarbonatlösungen bestimmt. Dabei ergab sich, daß im untersuchten Konzentrationsbereich Natriumstannat in Karbonatlösung leichter löslich ist, als in gleich konzentrierter Natronlauge. Die Kurve ähnelt der Löslichkeitskurve des Stannates in Wasser. Sie zeigt nicht den für Natronlauge charakteristischen Wiederanstieg bei steigender Temperatur.

Bemerkenswert ist, daß die durch die Anwesenheit des Karbonats bewirkte Löslichkeitsverminderung gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser weit geringer ist, als die durch äquivalente Mengen von Natronlauge bewirkte Verminderung. Auch hier wird bei tiefen Temperaturen die Löslichkeit des Karbonats durch Stannat zurückgedrängt. Aus diesem Grunde hat es keinen Sinn, Messungen bei höheren Konzentrationen von Natriumkarbonat zu machen. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Löslichkeit zugunsten des jetzt stärker löslichen Natriumkarbonats.

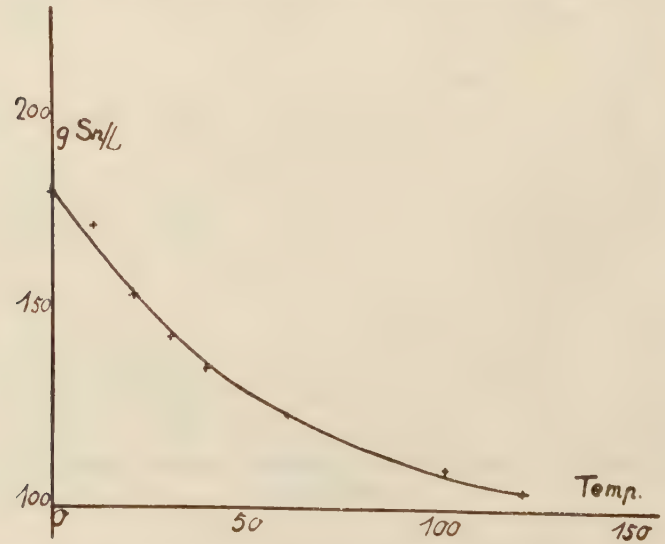

Abbildung 5. Löslichkeit von $[Sn(OH)_6]Na_2$ in 10% Na_2CO_3 Lösung.

Tabelle 11.

Löslichkeit von Natriumstannat in 10%iger Natriumkarbonatlösung.

Temp.	Zinn	Gesamt-alkali	freies Alkali	spez.Leit-fähigkeit	spez. Gewicht
0	181,5	205,4	53,1	0,253	1,41
11	173,0	184,5	69,6	0,408	
21	155,4	178,2	94,3	0,633	1,35
31	143,5	173,2	94,8	0,839	1,33
40	136,1	167,8	95,1	1,027	1,31
62	124,0	158,5			
102	110,6	152,5	98,5	2,777	1,25
122	103,3	145,7			

Ergebnisse der Leitfähigkeitsversuche.

Von allen in den vorausgehenden Versuchen erhaltenen Lösungen wurden die spezifischen Leitfähigkeiten bei den Temperaturen der Löslichkeitsversuche bestimmt. Auf eine theoretische Ausdeutung dieser Kurven wird verzichtet, da die Verhältnisse in den gesättigten Lösungen zu kompliziert sind. Die vorliegenden Versuche wurden in gesättigten Lösungen leicht löslicher Salze durchgeführt. Die bisher bekannten theoretischen Grundlagen der Leitfähigkeit stützen sich auf Messungen in sehr verdünnten Lösungen, bzw. in gesättigten Lösungen schwer löslicher Salze, die dem Raoultschen Gesetz gehorchen.

Bei den hier gemessenen Lösungen sind auch andere Faktoren, wie zum Beispiel die Viskosität von Bedeutung für den Stromtransport, so daß außer der absoluten Ionenzahl auch die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur eine große oder sogar überragende Rolle spielt.

Ferner ist zu beachten, daß das Vorhandensein besonders leicht beweglicher Ionen unabhängig von den übrigen Ionen bestimmend für die Leitfähigkeit werden kann.

Die Abbildung 6 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die einzelnen Kurven sind nach der in der Versuchslösung enthaltenen Ionenkonzentration, die aus der Menge des Gesamtalkalis berechnet ist, beziffert.

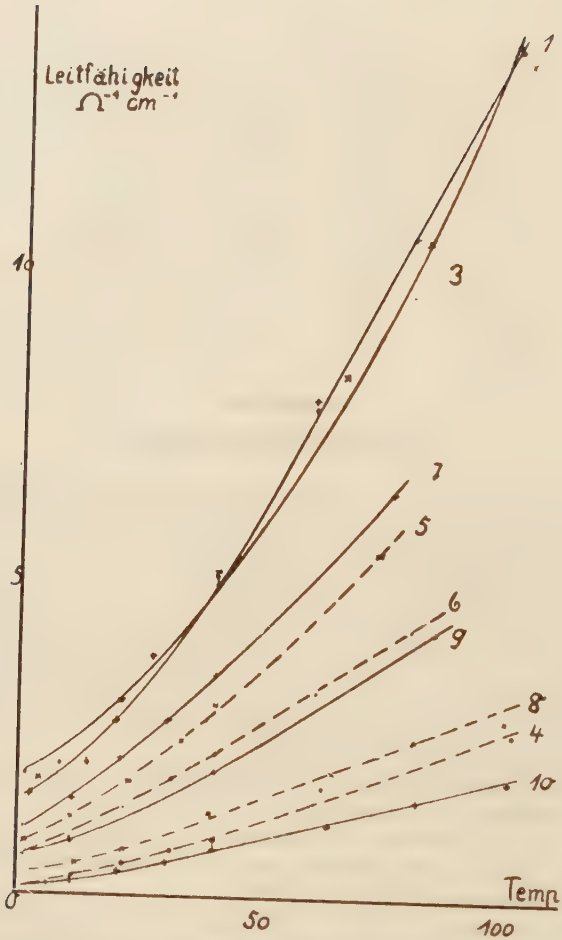

Abbildung 6. Spez. Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen von $[Sn(OH)_6]Na_2$.

Die angeführten Kurven zeigen die Leitfähigkeiten des Stannates in

1) 30%iger Natronlauge
2) 26%iger Natronlauge
3) 20%iger Natronlauge
4) 10%iger Natriumkarbonatlösung
5) 10%iger Natronlauge mit Zusatz von 10% Natriumkarbonat

6) 5,6%iger Natronlauge mit Zusatz von 5,9% Natriumkarbonat
7) 10% Natronlauge
8) 2,3% Natronlauge mit Zusatz von 3,5% Natriumkarbonat
9) 5,2%ige Natronlauge
10) Wasser.

Kurve 1 entspricht der Lösung mit der höchsten Ionenkonzentration. Es ist nicht nötig Kurve 2 einzuzeichnen, da sie mit Kurve 1 praktisch zusammenfällt. Die Leitfähigkeit einer Lösung von Stannat in 30%iger und in 26%iger Natronlauge zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur den gleichen Verlauf.

Karbonat und Stannat beteiligen sich an der Gesamtstromleitung in verhältnismäßig geringem Maße. Obwohl die Gesamtionenkonzentration der Lösung 4 sehr groß ist, besitzt sie, abgesehen von der Lösung von Stannat in reinem Wasser, die geringste Leitfähigkeit, da sie nur Karbonat und Stannat enthält. Sobald Natronlauge zugesetzt wird, steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an, da jetzt das besonders leicht bewegliche Hydroxylion den Stromtransport übernimmt. Bei hohen Laugekonzentrationen erreicht die Gesamtleitfähigkeit der Lösungen beinahe die Leitfähigkeit reiner Lauge. Bei geringen Konzentrationen an Natronlauge verringert sich die Leitfähigkeit, obwohl durch die Verdünnung der Natronlauge die Löslichkeit der Fremdsalze größer geworden ist.

Aus allem folgt, daß die Gesamtleitfähigkeit vorwiegend durch das am schnellsten wandernde Ion bestimmt wird.

Weitere Schlüsse können aus den Leitfähigkeitsmessungen nicht gezogen werden.

Löslichkeitsbeeinflussung des Stannates durch Zusatz anderer Elektrolyte.

Wie oben erwähnt worden ist, wird die Löslichkeit von Natriumstannat in Wasser durch Zusatz von Natriumhydroxyd stärker herabgesetzt, als durch die äquivalente Menge von Natriumkarbonat. Nach dem Massenwirkungsgesetz bewirkt ein Zusatz gleichnamiger Ionen zur Lösung eines Salzes stets einen Löslichkeitsrückgang, d. h. die Salze drängen sich gegenseitig aus der Lösung, wenn sie ein gemeinsames Kation oder Anion haben, und es tritt Ausfälllung ein, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Hiervon wird vielfach bei der Reindarstellung von Substanzen Gebrauch gemacht. So kann man bekanntlich Natriumchlorid in reiner Form durch konzentrierte Salzsäure, und ebenso

Natriumstannat durch konzentrierte Natronlauge ausfällen und von den Verunreinigungen befreien. Das Massenwirkungsgesetz gilt aber streng nur für gesättigte Lösungen schwerlöslicher Salze, da die Salze nur in diesen stark verdünnten Lösungen vollständig dissoziiert sind. Auf gesättigte Lösungen leicht löslicher Salze läßt sich das Massenwirkungsgesetz nicht ohne weiteres anwenden. Nach der elektrostatischen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung ist zwar unter Umständen sogar eine Erhöhung der Löslichkeit durch Zusatz gleichnamiger Ionen möglich, aber auch diese Theorie gilt nur für hinreichend verdünnte Lösungen. Wenn die Zurückdrängung der Stannatlöslichkeit durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes verursacht wird, dann müßten äquivalente Mengen von Natriumkarbonat und Natronlauge die Löslichkeit des Stannats in gleicher Weise zurückdrängen. Das ist aber nicht der Fall.

Die verschiedenartige Beeinflussung der Stannatlöslichkeit durch Natronlauge und Natriumkarbonat kann man dadurch zeigen, daß schon geringe Spuren von festem Natriumhydroxyd aus gesättigter Stannatlösung Stannat ausfällen. Dagegen lösen sich in einer gesättigten Natriumstannatlösung noch beträchtliche Mengen Natriumkarbonat auf. Auf 6 Mol Stannat geht etwa 1 Mol Karbonat in Lösung. Erst bei Zusatz größerer Natriumkarbonatmengen wird Stannat abgeschieden.

Diese Vorgänge lassen sich gut unter dem Mikroskop verfolgen. Läßt man einen Tropfen kalt gesättigter Natriumstannatlösung unter dem Mikroskop mit einem Tropfen heiß gesättigter Natriumkarbonatlösung zusammenfließen, so setzt keine freiwillige Kristallisation ein, wie bei den Versuchen mit Natronlauge und Natriumperchlorat. Die Kristallisation beginnt nach längerem Stehen und nach teilweisem Verdunsten des Wassers. Dabei scheiden sich zuerst sehr schön gebildete Natriumstannat-Oktaeder und dann auch Kristallnadeln von Natriumkarbonat aus. Während Natronlauge aus seinen Lösungen niemals durch Zusatz von Stannat ausgefällt wird, verdrängen Karbonat und Stannat sich gegenseitig aus ihren Lösungen. Hiernach müßte sich beim Zusammenrühren beider Komponenten ein für jede Temperatur charakteristisches Gleichgewicht einstellen, das von beiden Seiten aus zu erreichen sein muß.

Um das Gleichgewicht zu untersuchen, wurde in gesättigte Stannatlösung festes Karbonat bei 20° je 3 und 18 Stunden eingerührt.

Bei dem Parallelversuch wurde gesättigte Karbonatlösung mit festem Stannat behandelt.

Wenn bei diesen Versuchen die Zusammensetzung der filtrierten Lösung nicht völlig übereinstimmte, so liegt dies nicht

daran, daß das Gleichgewicht noch nicht eingestellt ist. Wie aus den Versuchsergebnissen a und b hervorgeht, genügen drei Stunden zur Erreichung des Gleichgewichtes. Die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Lösungen ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß es bei den leichtlöslichen Salzen schwierig ist, die Lösung vom Bodenkörper abzutrennen. Schon die geringsten Veränderungen, wie sie beim Abtrennen der Lösung vom Bodenkörper kaum zu vermeiden sind, bewirken Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper. Somit sind genau reproduzierbare Resultate auf diesem Wege nicht zu erzielen. Bei der folgenden Beschreibung der Versuche ist bei Versuch I in gesättigte Stannatlösung Natriumkarbonat eingerührt worden. Die Versuchsdauer betrug bei Ia drei Stunden, bei Ib achtzehn Stunden. Bei Versuch II ist in entsprechender Weise in gesättigte Natriumkarbonatlösung Natriumstannat eingerührt worden. Bei der Analyse der Lösungen ergab sich folgendes Mol-Verhältnis.

Ia $Sn : CO_2 : Na = 1 : 0{,}73 : 4{,}1$
Ib $Sn : CO_2 : Na = 1 : 0{,}73 : 3{,}3$
II $Sn : CO_2 : Na = 1 : 1{,}10 : 4{,}5$

Aus den Lösungen schieden sich beim Eindunsten Kristalle aus, deren Zusammensetzung sich aus der folgenden Aufstellung ergibt. Beim Versuch Ia konnten zwei Kristallfraktionen isoliert und untersucht werden.

Ia

	Fraktion	Sn	CO_2	Na
	1	1,0	3,0	11,5
	2	1,0	1,5	3,8
Ib	Karbonat + 0,3% Stannat			

Die unter II aufgeführten Daten stammen aus drei parallel angesetzten Versuchen.

II

Sn	CO_2	Na
1,0	2,2	6,1
1,0	2,5	6,9
1,0	3,1	6,1

Wie sich aus der Aufstellung ergibt, stimmen die gefundenen Werte nicht miteinander überein. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen, die H. Z o c h e r [1]) gefunden hat, als er Natrium-

1) H. Zocher: l.c.

stannatlösung mit einer Lösung von tertiärem Natriumphosphat versetzte. Beim Eindunsten erhielt er anomale Mischkristalle von Stannat und Phosphat, die in ihrer Zusammensetzung schwankten und deren Alkaligehalt größer war, als dem Stannat- und Phosphatgehalt der Kristalle entsprach.

Die Analysenergebnisse machen es wahrscheinlich, daß Stannat und Karbonat keine genau definierten Mischkristalle bilden, vielmehr scheinen sich in bestimmten Grenzen das $[Sn(OH)_6]^{"}$-Ion und $CO_3^{"}$-Ion ersetzen zu können. Die Mutterlauge, die als Gleichgewichtszustand sowohl von der Karbonat- wie von der Stannatseite erreicht werden kann, zeigt eine wesentlich andere Zusammensetzung, wie die ausgeschiedenen Kristalle. Es liegt also anomale Mischkristallbildung vor. Daß es sich tatsächlich um Mischkristalle und nicht um nebeneinander abgeschiedene Kristalle von Natriumkarbonat und Natriumstannat handelt, ließ sich leicht dadurch beweisen, daß einige besonders große Kristalle nach Abspülen mit Wasser einzeln analysiert wurden. Dabei zeigte sich, daß jeder einzelne Kristall beträchtliche Mengen an Stannat wie an Karbonat enthielt.

Die verschiedenartige Beeinflussung der Löslichkeit von Natriumstannat in Wasser durch Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd gab Veranlassung, die Einwirkung einer Reihe anderer Salze auf die Löslichkeit von Stannat zu untersuchen. Zu diesen Versuchen wurden zunächst Natriumsalze genommen, und die Konzentration der benutzten Lösungen betrug stets 1,97 Äquivalente Natriumsalz pro Liter. Die Löslichkeitsversuche wurden wieder so ausgeführt, daß in die 1,97 normale Salzlösung Stannat bis zur Sättigung eingerührt wurde. Alle Versuche wurden bei 18° ausgeführt.

Tabelle 12.

Löslichkeit von Natriumstannat in 1,97 normalen Lösungen verschiedener Natriumsalze.

Lösung von	g Stannat/Liter	Lösung von	g Stannat/Liter
CH_3COONa	207	Na_2SO_3	350
$NaOH$	250	Na_2WO_4	350
NaF	288	$NaNO_3$	353
$NaClO_4$	301	$NaBr$	370
$NaCl$	315	Na_2CrO_4	375
NaJ	330	Na_2SO_4	380
Na_2CO_3	348		

Aus den meisten Lösungen schieden beim freiwilligen Eindunsten schöne große Kristalle aus. Eine Ausnahme bildeten die stannathaltigen Lösungen von Natriumsulfit und Natriumacetat,

bei denen eine nennenswerte Kristallausscheidung nicht stattfand. In diesen beiden Lösungen wurde jedoch eine schnell eintretende Zersetzung beobachtet, bei der sich unlösliches Zinnhydroxyd bildete, während sich bei den anderen Lösungen erst nach längerem Stehen an der Luft aus der überstehenden Mutterlauge Zinnsäure ausschied. Diese Tatsache steht im Einklang mit den Untersuchungen von G. Jander und Mitarbeitern[1]). Die Lösungen von Sulfit und Acetat halten als Pufferlösungen die für sie charakteristische Wasserstoffionenkonzentration beim Einrühren des Stannates aufrecht. In diesem pH-Bereich ist aber das Stannation nicht mehr beständig, infolgedessen aggregieren sich die Stannationen unter Verbrauch von Wasserstoffionen.

Es ist bekannt, daß Natriumkarbonat gelöstes Stannat nicht zersetzt, während Natriumbikarbonat und Kohlendioxyd dies tun. Auch dies läßt sich auf Grund der Janderschen Vorstellungen ohne weiteres verstehen, denn Lösungen von Natriumkarbonat haben fast denselben pH-Wert wie gleichkonzentrierte Stannatlösungen. Dagegen wirkt der Kohlendioxydgehalt der Luft auf Stannatlösungen zersetzend, sodaß Zinnsäure ausgeschieden wird. Die von F. Foerster[2]) vertretene Ansicht, daß ein Zusatz von Natronlauge die Hydrolyse von Natriumstannat beschleunigt, läßt sich jedenfalls bei niederen Temperaturen auf Grund der Janderschen Arbeit nicht mehr halten. Denn nach Jander sind zur Ausfällung des Zinnoxydhydrates Wasserstoff-Ionen erforderlich, die in einer alkalischen Lösung nur in unzureichender Menge vorhanden sind, sodaß durch Natronlauge die Hydrolyse nicht beschleunigt, sondern verzögert werden muß. Demnach darf in alkalischer Lösung überhaupt keine Alterung eintreten, denn die bei der Hydrolyse entstehende Zinnsäure kann sich nicht zu größeren Molekülkomplexen aggregieren, weil sie dazu Wasserstoff-Ionen braucht, deren Konzentration aber in stark alkalischer Lösung zu gering ist. Bei höheren Temperaturen wird Natriumstannat in alkalischen Lösungen ebenso wie in wässrigen Lösungen teilweise thermisch zersetzt.

In welchem Maß der Kohlendioxydgehalt der Luft auf Stannatlösungen einwirkt, geht aus den folgenden Versuchen hervor. Von einer Auflösung von Stannat in Wasser wurden zwei Proben genommen, von denen die eine (in Tabelle 13 als I bezeichnet) in einem abgeschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Kolben aufbewahrt wurde, während die andere (II) unverschlossen blieb. In bestimmten Abständen wurden Proben herausgenommen und in

1) G. Jander: l.c.
2) F. Foerster: Z. Elektrochemie, Bd. 16, 599 (1910).

ihnen das freie Alkali nach Zusatz von Brenzkatechin titriert. In der gleichen Weise wurde eine Auflösung von Stannat in wässeriger Natronlauge, die sich ebenfalls in einer verschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Kolben befand, untersucht (III).

Tabelle 13.

(Die Zahlenangaben bedeuten cm³ 0,5 n-Salzsäure, die zur Titration des nicht an Zinn gebundenen Alkalis gebraucht wurden).

Tage	I	II	III
1	0,29	0,29	11,83
2	0,37	0,59	11,82
3	0,37	1,20	11,81
4	0,45	1,70	
5	0,47	2,12	
6			11,83
7	0,48	3,96	
8			11,87
10	0,56		

Parallel zu diesen Versuchen ist in Proben der gleichen Lösungen — ebenfalls unter Kohlendioxydausschluß — die Leitfähigkeit verfolgt worden, um etwaige chemische Vorgänge in der Lösung an der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen. Da beim Einfüllen der Lösung in das Leitfähigkeitsgefäß der Zutritt der Luftkohlensäure nicht zu vermeiden ist, zeigt die Leitfähigkeit der wässerigen Stannatlösung anfangs einen geringen Anstieg, bleibt aber nach Einstellung des Gleichgewichts konstant. Die Leitfähigkeit der mit Alkali versetzten Stannatlösung ist dagegen von Anfang an konstant. Der gleiche Gang zeigt sich bei den in Tabelle 13 zusammengestellten Titrationsergebnissen. Die geringen Änderungen in Spalte I sind durch CO_2-Aufnahme während des Abpipettierens entstanden. Man sieht also, daß ein Zusatz von Natronlauge die Stannatlösung gegen den Angriff der Luftkohlensäure stabil macht. Aus dem gleichen Grunde liegen auch die Punkte der Löslichkeitskurve von Stannat in Wasser (Abb. 1) viel unregelmäßiger, als die Punkte der anderen Kurven, bei denen das Stannat in Natronlauge gelöst ist.

Im allgemeinen wurde bei den meisten Kristallisationsversuchen beobachtet, daß die Kristalle der ersten Fraktion mit weniger Wasser kristallisierten, als die späteren Fraktionen. Aus der Lösung, die Natriumchlorid und Stannat enthielt, kristallisierte zuerst als fester, durchsichtiger Bodenbelag reines Stannat der Formel $[Sn(OH)_6]Na_2$ aus, während bei der zweiten Fraktion Mischkristalle von Stannat und Natriumchlorid auskristallisierten.

Aus der Lösung von Sulfat und Stannat kristallisierten große,

stark lichtbrechende Kristalle aus, die die gleiche Lichtbrechung besaßen, wie die Mutterlauge. Zuerst kristallisierten geringe Mengen einer Fraktion aus, die 30% H_2O enthielt, wie durch Trocknung der Substanz bei 120° festgestellt wurde, und aus fast reinen Kristallen von Hexahydrat $[Sn(OH)_6]\,Na_2 \cdot 6H_2O$ bestand. Der Wassergehalt der zweiten Fraktion betrug 46% H_2O. Die Analyse der bei 120° getrockneten Kristalle ergab folgenden Befund:

Einwage 10,00 g	Na_2SO_4	2,97 g
	$[Sn(OH)_6]Na_2$	7,16 g
		10,13 g

Demnach beträgt das Molverhältnis von Stannat zu Sulfat 1,3 : 1,0, während es in der Ausgangslösung 1,4 : 1,0 war.

In keinem Falle wurde beobachtet, daß die Löslichkeit des Stannates in der Salzlösung größer war, als in reinem Wasser. Eine solche Erhöhung der Löslichkeit war auch nicht zu erwarten, weil sie im allgemeinen die Bildung komplexer Ionen voraussetzt. So wird die Löslichkeit von Quecksilberchlorid durch Zusatz von Natriumchlorid vergrößert, weil sich komplexe Halogenoionen bilden, deren Natriumsalz leicht löslich ist. Eine Bildung solcher komplexer Anionen kommt aber hier nicht in Betracht.

Natriumstannat ist in der Lösung der verschiedenen Natriumsalze nicht in gleichem Maße löslich. Aber diese Unterschiede in der Löslichkeit entsprechen nicht ähnlichen Unterschieden der Löslichkeit der Lösungsgenossen in reinem Wasser. Eine solche Parallelität ist allerdings auch in konzentrierten Lösungen nicht zu erwarten.

In verdünnten Lösungen steht jedem der gelösten Ionen eine fast unbegrenzte Zahl von Wassermolekülen zur Verfügung. Wird die Lösung aber konzentrierter, so beginnt der Konkurrenzkampf der Ionen um die Moleküle des Lösungswassers. Jedes Ionenpaar braucht eine Mindestzahl von Lösungsmittelmolekülen, um gelöst zu sein. Wird diese Zahl unterschritten, so beginnt das Salz aus der Lösung auszukristallisieren. Das kann entweder dadurch erreicht werden, daß man stark hydrophile Ionen, wie sie z. B. Natronlauge liefert, zusetzt oder die Lösung an einer Ionenart übersättigt. Bei den hier ausgeführten Versuchen ergab sich jedoch, daß zwischen dem Wasserbedürfnis, also der Löslichkeit des betreffenden Natriumsalzes in Wasser und der Menge Stannat, die in diese Lösung noch eingerührt werden kann, kein eindeutiger Zusammenhang besteht. Da in den verwendeten Natriumsalzlösungen auf jedes gelöste Ionenpaar noch etwa 25 Moleküle Wasser entfallen, steht dem zugesetzten Natriumstannat eine genügend große

Menge von Wassermolekülen zur Verfügung, um in Lösung zu gehen. Wieviel Natriumstannat noch gelöst werden kann, hängt davon ab, wie stark die in Lösung befindlichen Ionen ihre Wasserhülle festhalten, und wie hydrophil die Ionen des Natriumstannates sind. Beim Eintreten fremder Ionen in eine Lösung wird nach den Anschauungen von van't H o f f dasjenige Ion die stärkste Wasserhülle bilden, dessen Hydratisierung den größten Betrag an freier Arbeit liefert. Da bei diesen Versuchen Natriumstannat stets der eine Lösungspartner ist, gibt die Menge des in Lösung gehenden Stannates ein Maß dafür, wie stark das in Lösung befindliche Salz die Wassermoleküle gegenüber dem Lösungsmittelbedarf des Stannates festzuhalten vermag. Man kennt einige Einflüsse, die für den Aufbau der Wasserhülle eines Ions bestimmend sind. Dadurch lassen sich verschiedene Ergebnisse dieser Arbeit wenigstens qualitativ erklären. Solche Eigenschaften sind die Größe, die polarisierende Kraft, die Polarisierbarkeit und die Ladung des Ions. Da in diesen Versuchen nur das Anion variiert wird, kann die Betrachtung darauf beschränkt werden. Kleine Anionen, wie das OH-Ion und das F-Ion haben ein starkes Polarisationsvermögen. Sie wirken daher auf die sie umgebenden Wassermoleküle stark ein und halten sie sehr fest, sodaß nur auf wenige Ionen des Natriumstannates die Wassermenge entfällt, die zur Lösung notwendig ist. In der Reihe der Halogene nimmt der Radius der Ionen vom Fluor zum Jod zu, in gleichem Sinne fällt die polarisierende Wirkung und steigt der eigene Raumbedarf. In den gefundenen Ergebnissen zeigt sich eine Überlagerung der beiden Einflüsse. Zunächst überwiegt der Einfluß des abnehmenden Polarisationsvermögens, indem die Löslichkeit von Stannat in Lösungen von Natriumchlorid und -bromid größer ist als in Natriumfluoridlösung. Daß die Löslichkeit des Stannates in Natriumjodidlösung wieder kleiner wird, hängt mit der großen Raumbeanspruchung des Jodions zusammen. Messungen von H. R e m y [1]) haben ergeben, daß in 1 n-Lösung bei der elektrolytischen Wanderung das Chlorion 3 Moleküle Wasser, das Bromion 2 und das Jodion wieder 3—4 Wassermoleküle mit sich führt. Dies steht im Einklang mit den hier gefundenen Werten. Damit sind die Deutungsmöglichkeiten bei den einfachen Ionen erschöpft. Über die komplexen Anionen läßt sich nichts aussagen, da schon die Absolutwerte der Ionendurchmesser nicht bekannt sind und man nur weiß, daß bei ihrer Bildung eine mehr oder minder große Kompression der Komponenten eintritt. Es sind zwar Messungen über die Deformation des O"-Ions in komplexen Ionen gemacht worden[2]),

1) H. Remy: Lehrb. d. anorg. Chem., Leipzig 1939 2. Auflage S. 75.
2) E. A. van Arkel und J.H. de Boer: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Leipzig 1931.

leider lassen sich daraus ohne die Kenntnis der Eigenschaften des Zentralatoms für die vorliegende Arbeit keine Schlüsse ziehen.

Die formal gleichgebauten Ionen CO_3'' und SO_3'' zeigen gleiche Löslichkeitsbeeinflussung wie das gleichgebaute, aber einwertige NO_3'-Ion. Dagegen schließt sich das Perchlorat der Reihe Sulfat-Chromat nicht an, was auf Grund des Verhaltens von Nitrat zu erwarten wäre. Die Tatsache, daß eine Lösung von Natriumwolframat weniger Stannat aufnimmt, als Lösungen von Chromat und Sulfat, zeigt ebenfalls, daß die Hydratationsneigung der komplexen Ionen innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems unberechenbare Schwankungen zeigt.

Da es bekannt ist, daß der CO_3-Rest gern als Bestandteil in komplexe Anionen eintritt, schien es möglich, daß sich in Lösung Carbonato-Komplexe bilden können. Da die Kristallisationsversuche nicht zu definierten, reproduzierbaren Verbindungen führten, wurde untersucht, ob aus der Kurve der Leitfähigkeitstitration auf Komplexbildung geschlossen werden kann. Gleiche Versuche wurden auch mit Sulfatlösung angestellt. Sowohl die Leitfähigkeitstitration von normaler, wie gesättigter Karbonatlösung mit normaler oder gesättigter Stannatlösung ergaben Kurven, aus denen keinerlei Komplexbildung zu ersehen war. Der Verlauf der Kurven entspricht dem reiner Verdünnungskurven.

Die durch Natriumsalze bewirkte Löslichkeitsbeeinflussung zeigt eine gewisse, allerdings in ihren Ursachen nicht klar erkennbare Wirkung der zugesetzten Anionen. Daß aber auch der Zusatz fremder Kationen die Löslichkeit beeinflußt, geht aus folgenden Versuchen hervor. Analog den Versuchen mit Natriumsalzen wurde in 1,97 n-Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Kaliumacetat Natriumstannat bis zur Sättigung eingerührt.

Tabelle 14.

Anionen	Natrium	Kalium
NO_3'	157	184
Cl'	140	185
CH_3COO'	92	152

Die Werte der Tabelle geben g Zinn im Liter-Lösung an.

Wie aus Tabelle 14 hervorgeht, ist in den benutzten Kaliumsalzlösungen die Löslichkeit des Natriumstannates größer als in den entsprechenden Natriumsalzlösungen. Wahrscheinlich ist dieser Befund in erster Linie dadurch zu erklären, daß das durch doppelte Umsetzung entstehende Kaliumstannat außerordentlich leicht löslich ist.

Versuche über die Verwendung des Oxalatkomplexes für die Gesamtalkalibestimmung.

Um die Schwierigkeiten, die sich bei der titrimetrischen Bestimmung des Gesamtalkali ergaben, zu beseitigen, erschien es aussichtsreich, die Fähigkeit des vierwertigen Zinns zur Komplexbildung auszunutzen. Versuche mit neutralen Komplexbildnern wie Mannit und Erythrit, verliefen ergebnislos.

Da es bekannt ist, daß Oxalsäure mit Zinn(4)-verbindungen sehr stabile Komplexe bildet, wurde versucht, das Gesamtalkali durch direkte Titration mit Oxalsäure zu bestimmen. Der Umschlag am Endpunkt der Titration war aber so unscharf, daß eine brauchbare Bestimmungsmethode bisher nicht ausgearbeitet werden konnte.

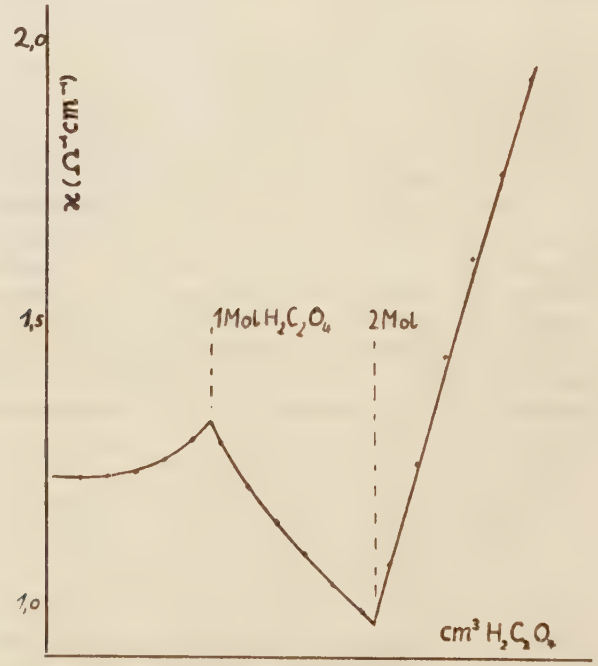

Abbildung 7.
Konduktometrische Titration

Durch konduktometrische Titration einer Stannatlösung mit Oxalsäurelösung konnte jedoch die Bildung eines Zinnoxalatokomplexes der Formel:

$$\left[\begin{matrix} & (C_2O_4)_2 \\ Sn & \\ & (OH)_2 \end{matrix} \right] Na_2$$

festgestellt werden, dessen Zusammensetzung der schon bekannten Zinn(4)-chloridverbindung:[1])

$$\left[\begin{matrix} & Cl_4 \\ Sn & \\ & (OH)_2 \end{matrix} \right] H_2 \cdot 2\,\text{Dioxan}$$

entspricht.

Leider war es nicht möglich, durch freiwilliges Verdunsten der Lösung die Substanz in kristallisiertem Zustand zu gewinnen. Versuche, das komplexe Zinnoxalato-Anion durch geeignete organische Basen, wie Dioxan und Nitron, auszufällen, führten auch zu keinem Ergebnis.

Die Bestimmung von freiem Alkali und Karbonat in Stannatlösung mit Hilfe von Brenzkatechin.

Die zuerst angewandte Methode der Bestimmung des freien, nicht an Zinn gebundenen Alkalis, liefert nur ungenaue Ergebnisse und erfaßt die geringen dem Stannat stets anhaftenden Alkalimengen überhaupt nicht, weil der bei der Auställung des Natriumkarbonats und -stannats durch Bariumchloridlösung entstehende Niederschlag stets beträchtliche Mengen von Natronlauge festhält, die sich bei der Filtration nicht auswaschen lassen und daher nicht mittitriert werden. Am günstigsten wäre es, wenn man das freie Alkali direkt in der Stannatlösung titrieren könnte. Dazu ist aber erforderlich, das Stannat durch einen geeigneten Komplexbildner bei der Titration auszuschalten. Mit einer solchen Methode lassen sich dann auch geringe Mengen freien Alkalis bestimmen. Von dem Komplexbildner muß vor allem gefordert werden, daß er selbst neutral ist und einen gegen Säure unempfindlichen Komplex bildet. Außerdem darf er durch seine Eigenfarbe, bzw. durch die seiner Oxydationsprodukte die Erkennung des Umschlagpunktes nicht stören. Diese Eigenschaften besitzt das Brenzkatechin, das mit Stannat den von R. Weinland und M. Maier[2]) beschriebenen Tribrenzkatechinatokomplex

$$[Sn(O_2C_6H_4)_3]\,Na_2$$

bildet. In gleicher Weise läßt sich auch der von denselben Verfassern gefundene Pyrogallolkomplex

1) F. Reiff: Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932) 321.
2) R. Weinland und M. Maier: Z. anorg. allg. Chem. 150, 218 (1926).

verwenden. Pyrogallol ist aber zur Titration unbrauchbar, da es in alkalischer Lösung gegen Luftsauerstoff zu empfindlich ist.

Dagegen erweist sich der Brenzkatechinkomplex in jeder Hinsicht als geeignet. Er reagiert neutral, ist in der Kälte gegen Säuren vollständig unempfindlich, und zerfällt erst beim Kochen in saurer Lösung. In alkalischer Lösung ist er sogar kochbeständig. Die zu titrierende Lösung wird durch Zusatz von Brenzkatechin schwach braunrot gefärbt, aber nicht so stark, daß die Erkennung des Umschlagpunktes gestört wird. Ein geeigneter Indikator ist Bromthymolblau.

Gibt man zu einer Natriumstannatlösung eine wässerige Lösung von Brenzkatechin, so wird nur das als Stannat in Lösung befindliche Zinn in den Komplex übergeführt. Die Hydrolyse des Stannates wird durch die Bildung des Brenzkatechinkomplexes vollkommen zurückgedrängt. Infolgedessen reagiert die Stannatlösung nach Zusatz von Brenzkatechin neutral, wenn kein freies Alkali vorhanden war. Daß die Hydrolyse tatsächlich vollkommen zurückgedrängt wird, geht auch daraus hervor, daß 25 ccm einer 1 n-Stannatlösung nach Zusatz von Brenzkatechin genau so viel Säure verbrauchen, wie 250 ccm einer 0,1 n-Stannatlösung. Wenn die Hydrolyse durch den Zusatz von Brenzkatechin nicht zurückgedrängt wäre, müßte die stärker verdünnte Lösung, die auch stärker hydrolytisch gespalten ist, mehr Säure verbrauchen.

Um das Stannat in den Brenzkatechinkomplex überzuführen, müssen für 1 Mol Stannat 3 Mol Brenzkatechin zugesetzt werden. Der Komplex ist mit der theoretisch erforderlichen Brenzkatechinmenge stabil. Bei Verwendung des käuflichen Brenzkatechins (Kahlbaum) empfiehlt es sich, einen kleinen Überschuß zu verwenden, da das Präparat nicht ganz rein ist. Falls das Brenzkatechin nicht neutral reagieren sollte, muß man den Gehalt an Säure durch Alkali neutralisieren.

Eine fast alkalifreie Stannatlösung wird durch Bromthylblau blau gefärbt. Wenn die zur Komplexbildung erforderliche Brenzkatechinmenge zugesetzt ist, schlägt die Farbe nach grün um. Im übrigen stört auch ein größerer Überschuß an Brenzkatechin die Titration nicht, wie aus der folgenden Aufstellung zu ersehen ist. Gleichen Mengen einer Natriumstannatlösung wurden wachsende Mengen einer 10%igen Brenzkatechinlösung zugesetzt. Zur Überführung des Stannates in den Brenzkatechinkomplex sind theoretisch 20 ccm dieser Lösung erforderlich.

Tabelle 15.

Einfluß des zugesetzten Brenzkatechins auf die Titrationsergebnisse.

ccm 10%iger Brenzkatechinlsg.	Zur Neutralisation verbrauchte ccm 0,5 nHCl
20	1,10
21	0,30
22	0,30
23	0,27
27	0,30
34	0,28
40	0,30

Aus der Tabelle 15 sieht man, daß bei einem nicht ausreichenden Brenzkatechinzusatz das noch nicht in den Komplex übergeführte Stannat mittitriert wird. Sobald aber die theoretisch erforderliche Brenzkatechinmenge zugesetzt ist, ändert auch ein größerer Überschuß an Brenzkatechin das Titrationsergebnis nicht.

Titration von freier Natronlauge in Gegenwart von Natriumstannat.

Die zu titrierende Lösung wird mit 3—4 ccm Indikatorlösung (0,04%ige alkoholische Lösung von Bromthymolblau) und dann mit einer 10%igen Lösung von Brenzkatechin versetzt und auf etwa 80—90 ccm verdünnt. Die je nach dem Gehalt an Alkali dunkelblaue bis grüne Lösung wird nun mit 0,5 n-Salzsäure titriert, bis die Lösung einen leuchtend goldgelben Ton annimmt. Nach dem Austitrieren muß man einige Zeit warten, da nach schnellem Titrieren sich die gelbe Lösung nochmals verfärbt, meist muß man dann noch 2 Tropfen Salzsäure hinzufügen. Die Titration geht schnell; der Umschlag ist sehr gut zu sehen und zeigt sich durch den Farbübergang blau - grün - mißfarben braungelb - goldgelb rechtzeitig an. Charakteristisch, auch für die später folgenden Titrationen der Brenzkatechin-Lösung mit Bromthylmolblau als Indikator, ist eine direkt vor dem Umschlag auftretende Mißfärbung, die die Lösung beinahe trübe erscheinen läßt. Die Titration ist erst dann beendet, wenn die Lösung völlig klar ist. Mit welcher Genauigkeit das freie Alkali in einer Lösung von Natriumstannat in Natronlauge nach der Brenzkatechinmethode bestimmt werden kann, geht aus der folgenden Übersicht hervor.

Tabelle 16.

Bestimmung von freiem Alkali in Stannatlösungen bei Brenzkatechinzusatz.

	g. freie Natronlauge		
ccm 10%ige Brenzk.lösg.	gefunden	berechnet	Differenz in %
15	0,2155	0,2153	+ 0,1
30	0,2155	0,2153	+ 0,1
15	0,3147	0,3147	± 0,0
23	0,2025	0,2030	− 0,3

Ein geringer Gehalt des verwendeten Stannates an freiem Alkali ist bei der Aufstellung der Tabelle gesondert bestimmt und mit in Rechnung gestellt worden.

Titration von freier Natronlauge und Natriumkarbonat neben Natriumstannat.

Die Brenzkatechinmethode ermöglicht nicht nur die Titration der freien Natronlauge neben Stannat, sondern auch die Titration von Karbonat, sowie von Natronlauge und Karbonat neben Stannat. Die Titration wird in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wird die zu titrierende Lösung wieder mit dem Indikator und mit Brenzkatechinlösung versetzt und in der Kälte bis zu einem grüngelben Farbton titriert. Dann muß die Lösung, da die bei der Titration freiwerdende Kohlensäure in der Kälte nicht entweicht, erhitzt werden. Man läßt die Lösung etwa 1 Minute gelinde sieden, wobei die Kohlensäure entweicht und die Lösung wieder einen grünblauen Farbton annimmt. Dann läßt man zu der heißen Lösung unter Schütteln 0,5 n-Salzsäure bis zum Farbumschlag zulaufen und setzt dann noch einen Überschuß von 2—3 ccm 0,5 n-Salzsäure hinzu. Ein größerer Säureüberschuß darf nicht genommen werden, da sonst der Komplex durch die heiße überschüssige Säure zerstört wird. Nachdem die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, setzt man so viel 0,5 n-Natronlauge hinzu, bis die Lösung wieder blau ist. Nach kurzem Warten titriert man mit 0,5 n-Salzsäure zurück. Man muß so lange titrieren, bis der einfallende Tropfen keine helle Spur mehr in der Lösung hervorruft. Am Ende der Titration muß man nach jedem Tropfen etwas warten, weil der helle Farbton sich anfangs wieder verfärbt.

Während bei der nicht erwärmten Lösung bis zur goldgelben Farbe titriert werden muß, wird bei allen erwärmten Lösungen bis zu einem rotgoldenen Ton titriert. Kurz vor dem Umschlag ist die Lösung in der Aufsicht grün und in der Durchsicht schon rot. Man darf nicht zu schnell titrieren, weil der Farbwechsel verhältnis-

mäßig langsam verläuft. Die Zugabe der letzten 3—4 Tropfen erfordert 2 Minuten. Die Genauigkeit der Methode geht aus der folgenden Aufstellung hervor.

Tabelle 17.

Titration von Natriumkarbonat und Natriumkarbonat neben Natronlauge in Natriumstannatlösung bei Gegenwart von Brenzkatechin.

$Na_2CO_3 + NaOH$		
gefunden	berechnet	Fehler in %
0,3822	0,3796	+ 0,72
0,3802	0,3799	+ 0,08
0,3814	0,3822	— 0,21
0,5790	0,5792	+ 0,04
0,5784	0,5790	— 0,10
0,5786	0,5790	— 0,08

Der erste Wert zeigt nochmals den Einfluß eines zu geringen Zusatzes von Brenzkatechin.

Der Eigengehalt des Stannats an titrierbarem freien Alkali wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die Werte für Karbonat und Lauge sind gemeinsam als g NaOH berechnet.

Praktische Anwendung der Brenzkatechinmethode.

Im folgenden werden einige Beispiele angeführt, aus denen die Brauchbarkeit der Methode hervorgeht. Zunächst wurde ein Stannat untersucht, das nach Zocher hergestellt worden war und in dem nach der Fällungsmethode mit einer Lösung von Bariumchlorid freies Alkali nicht gefunden wurde. In dem benutzten Stannatpräparat wurde das Gesamtalkali durch Titration und das an Zinn gebundene Alkali durch Bestimmung des Zinngehaltes ermittelt. Die Differenz der beiden Alkaliwerte kann nur freies Alkali sein. Die Tabelle 18 zeigt, daß dieses nicht an Zinn gebundene Alkali mit Hilfe der Brenzkatechinmethode sicher und schnell erfaßt werden kann.

Tabelle 18.

Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes in festem Stannat.

Gesamt-Natriumhydroxyd g	Natriumhydroxyd an Zinn gebunden g	Freies Natriumhydroxyd errechnet g	Freies Natriumhydroxyd titriert g
0,5106	0,5040	0,0066	0,0067
0,3990	0,3936	0,0054	0,0055

Tabelle 21.

g Brenzkatechin		Natriumkarbonat		Natriumhydroxyd	
zugesetzt	theor. M.	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
2,2	1,6	0,4870	0,4981		
1,6	1,6	0,4960	0,4981		
1,8	1,8	0,5045	0,5037		
2,2	1,2	0,3596	0,3688	0,1736	0,1968
3,0	1,2	0,3577	0,3688	0,1737	0,1968
1,4	1,4	0,3696	0,3688	0,1683	0,1968
1,4	1,4	0,3680	0,3688		0,1968

Aus den in der Tabelle angeführten Ergebnissen folgt, daß die Bestimmung des Karbonats befriedigende Werte nur dann liefert, wenn kein Überschuß an Brenzkatechin genommen wird. Die Bestimmung des freien Alkalis liefert keine brauchbaren Werte, so daß das freie Alkali nach der oben angegebenen Methode in einer besonderen Probe bestimmt werden muß.

Aus den bisher erwähnten Anwendungen der Brenzkatechinmethode ergibt sich, daß man damit nicht nur das echt gelöste freie Alkali bestimmen kann, sondern auch die Natronlauge, die an peptisierter, kolloidlöslicher und an ausgeschiedener Zinnsäure adsorbiert ist. Daß das im Bodensatz befindliche Alkali erfaßt wird, zeigt folgender Versuch: Eine Stannatlösung, in der sich nach mehrtägigem Stehen an der Luft Zinnsäure ausgeschieden hatte, wurde gut durchgeschüttelt und in einer Probe dieser Suspension das freie Alkali nach Zusatz von Brenzkatechin titriert. Es wurde gefunden, daß die Suspension 15,1% freies Alkali enthielt. Eine zweite Probe der Suspension wurde zentrifugiert und das klare Zentrifugat auf die gleiche Weise titriert. Dabei ergab sich, daß dasselbe nur 9,5% freies Alkali enthielt. Der Differenzbetrag kann nur so erklärt werden, daß die ausgeschiedene Zinnsäure Natronlauge adsorbiert hat und diese Natronlauge in der Suspension mit titriert wurde. Es scheint, daß mit diesen Ergebnissen die Anwendbarkeit der Methode noch nicht erschöpft ist. Wenn man gealtertes Zinndioxyd mit Natronlauge zum Sieden erhitzt, tritt keine Lösung ein. Auf Zusatz von Brenzkatechin geht das Zinndioxyd jedoch unter Verbrauch von Natronlauge in Lösung. Ob sich die Brenzkatechin-Methode auch bei der Bestimmung in anderen Metallsalzlösungen anwenden läßt, ist noch nicht sichergestellt.

Bekanntlich haben Weinland und Mitarbeiter[1]) und Rosenheim und Mitarbeiter[2]) nicht nur beim Zinn, sondern

1) R. Weinland u. Mitarb.: Z. anorg. allg. Chem. 150 (1926) 69.
2) A. Rosenheim u. Mitarb.: Z. anorg. allg. Chem. 196 (1931) 160.

auch bei einer Reihe anderer zwei-, drei-, wie vierwertiger Metalle beständige Brenzkatechinkomplexe erhalten. Die Brenzkatechinverbindungen des Aluminiums und des Zinks sind, wie festgestellt wurde, analytisch nicht verwertbar. Bei der Aluminiumverbindung läßt sich mit den üblichen Indikatoren kein Umschlag erkennen. Der Zinkkomplex ist so stark hydrolytisch gespalten, daß er sich ganz glatt wie Alkali titrieren läßt. Bei den übrigen Metallen ist bisher noch nicht untersucht worden, ob sich die Brenzkatechinverbindung analytisch verwerten läßt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Dozent Dr. F. Reiff, danke ich herzlich für die Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf

Am 25. Dezember 1908 wurde ich, Susanne-Maria Toussaint in Kohlhasenbrück als Tochter des Chefchemikers Dr. Hugo Toussaint und seiner Ehefrau Johanna geb. Krüger, geboren. Ich besitze die Deutsche Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession. In Zehlendorf besuchte ich bis 1921 das Lyzeum und von Ostern 1921 an die realgymnasiale Abteilung der Studienanstalt in Essen, an der ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ablegte.

Sommersemester 1928 begann ich in Tübingen mit dem Studium der Chemie, studierte im Sommersemester 1929 in Graz und bestand am 30. 1. 1930 in Tübingen das erste Verbandsexamen, am 8. 12. 1931 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker und am 2. 3. 1932 das zweite Verbandsexamen. Hiernach mußte ich krankheitshalber das Studium unterbrechen. Vom November 1932 bis Juli 1933 arbeitete ich in Münster an der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt. Oktober 1933 wandte ich mich der Ausbildung als Gymnastiklehrerin zu und erwarb am 15. 7. 1935 die Lehrbefähigung für Deutsche Gymnastik. Bis zum Herbst 1936 war ich als Gymnastiklehrerin tätig. Im November 1936 begann ich mit der vorliegenden Arbeit.

Meine akademischen Lehrer
während meines Studiums in Marburg waren die Herren:
Baars, Criegee, Dittler, Mahr, Meerwein, Reiff,
Strecker, Thiel, Bersin.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.